

niert ist und eines seiner Schwefelatome zugleich als Brücke zur Bindung des anderen Manganatoms dient, so daß ein Mn_2S_2 -Viereck entsteht mit Mn-S-Abständen von 2.379(2) bis 2.445(2) Å, die nicht sehr von jenen im Komplex $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC(SMe)NMe}_2)]^{17}$ abweichen. Beide Manganatome sind oktaedrisch koordiniert, und der Mn1-Mn2-Abstand ist groß genug, um jede signifikante Wechselwirkung zwischen ihnen auszuschließen. Das Molekül besteht aus zwei Tricarbonylmangan-Einheiten, die durch zwei verbrückende $[\text{S}_2\text{C(H)PCy}_3]^\ominus$ -Liganden zusammengehalten werden. Da keine Mn-Mn-Bindung existiert, muß jede Brücke fünf Elektronen zur Verfügung stellen, damit die 18e-Regel erfüllt ist. Die Carbonylliganden jeder $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppe sind *facial* angeordnet mit C-Mn-C-Winkeln nahe 90°, und die sechs Mn-C_{Carbonyl}-Abstände liegen im üblichen Bereich. Im Gegensatz dazu weichen die Positionen der Schwefelatome beträchtlich von den idealen oktaedrischen ab, was auf den kleinen „Biß“ des Chelatliganden zurückzuführen ist (Winkel S3-Mn1-S1 = 75.1(1), S4-Mn2-S2 = 75.0(1)°).

Die Wasserstoffatome H1 und H2 an den zentralen Kohlenstoffatomen der Liganden sind nahe an einem Mangan- und drei Schwefelatomen, die Abstände (Tabelle 1) sind kür-

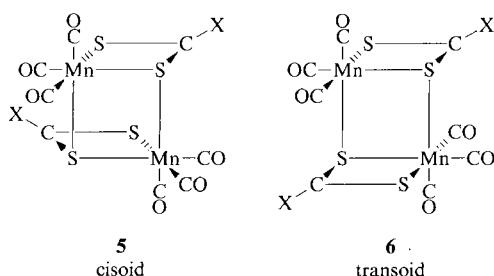
Tabelle 1. Wichtige Abstände [Å] zwischen den zentralen H-Atomen von **4** und anderen Atomen. H1 ist das H an C1, H2 das an C2.

H1-C1 1.06(6), H1-S1 2.36(2), H1-S3 2.39(2), H1-S4 2.55(2), H1-Mn2 3.29(1), H2-C2 1.13(6), H2-S2 2.34(2), H2-S3 2.37(2), H2-S4 2.35(2), H2-Mn1 3.09(1)

zer als die Summen der van-der-Waals-Radien der betreffenden Atome. Dies deutet auf eine gewisse Wechselwirkung zwischen diesen Wasserstoffatomen und den Mangan- und Schwefelatomen hin, was auch einige ungewöhnliche spektroskopische Eigenschaften wie die Lage des ^1H -NMR-Signals dieser Wasserstoffatome bei tieferem Feld ($\delta = 9.29$) als in anderen $[\text{S}_2\text{C(H)PR}_3]^\ominus$ -Komplexen ($\delta = 5.20$ –6.25)^[3, 8–10] und seine Verbreiterung, durch die der Nachweis der P-H-Kopplung verhindert wird, erklären könnte.

Die Bildung von **4** kann durch den in Gleichung (b) gezeigten zweistufigen Mechanismus erklärt werden. Zunächst wird durch Hydridaddition an das Kohlenstoffatom des S_2PCy_3 -Liganden der neutrale, nicht isolierbare Komplex $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{S}_2\text{C(H)PCy}_3)]$ gebildet. Dann erfolgt eine Dimerisierung, bei der ein Carbonylligand an jedem Manganatom durch ein Schwefelatom des Chelatliganden des anderen Manganatoms ersetzt wird.

Unseres Wissens ist **4** der erste Komplex, in dem ein Phosphan-Dithioformiat-Addukt als verbrückender 5e-Ligand agiert. Allerdings konnte diese Art der Dimerisierung (spontan oder thermisch induziert) schon früher in anderen Mangankomplexen mit 1,1-Dithiolato-Liganden wie S_2CSMe und $^{\ominus}\text{S}_2\text{CNR}_2$ beobachtet werden^[17, 11, 12]. Es sei darauf hingewiesen, daß im Endprodukt dieser Dimerisierung die beiden Chelatliganden sowohl cisoid, **5**, als auch transoid, **6**, angeordnet sein können. Die Faktoren, die zu der einen oder anderen Struktur führen, sind jedoch noch nicht sehr gut



verstanden. Bei **4** könnten die intramolekularen Wechselwirkungen der Wasserstoffatome mit den Mangan- und Schwefelatomen eine signifikante Rolle für die Bildung der cisoiden^[13] Konfiguration spielen, da diese Wechselwirkungen in der transoiden Anordnung nicht möglich sind. Jedoch sollte angemerkt werden, daß solche Wasserstoff-Wechselwirkungen in den anderen bekannten dimeren Strukturen (ob cisoid oder transoid) nicht auftreten.

Ein eingegangen am 20. Februar 1989 [Z 3184]

- [1] C. Bianchini, A. Meli, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 4166.
- [2] C. Bianchini, P. Innocenti, A. Meli, A. Orlandini, G. Scapacci, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) 233.
- [3] C. Bianchini, A. Meli, P. Dapporto, A. Tofanari, P. Zanello, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3677.
- [4] Ausgewählte analytische und spektroskopische Daten: **2**: 90% Ausbeute, korrekte C,H-Analyse für $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{MnO}_2\text{P}_2\text{S}_2$; IR (Hexan): $\nu_{\text{max}}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 1919s, 1853s$; ^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.64$ (t, 1H, S_2CH), $J(\text{P-H}) = 7.3$ Hz, 1.86 (m, 12H, CH_2), 1.13 (m, 18H, CH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 49.3$ (s). Die Struktur von **2** wurde kürzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. **–4**: 89% Ausbeute, korrekte C,H-Analyse für $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{Mn}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_4$; IR (THF): $\nu_{\text{max}}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 2006s, 1984vs, 1912s, 1895vs, 1887sh$; ^1H -NMR: $\delta = 9.26$ (br. s, 2H, S_2CH), 3.1–1.3 (m, 66H, Cyclohexyl-H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 28.0$ (s).
- [5] D. Miguel, V. Riera, J. A. Miguel, C. Bois, M. Philoche-Levisalles, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 2875.
- [6] Kristallstrukturdaten für **4** ($M = 993.09$): monoklin, $a = 22.670(4)$, $b = 12.694(2)$, $c = 16.426(3)$ Å, $\beta = 91.46(2)^\circ$, $V = 4725.1$ Å³; Raumgruppe $P2_1/a$, $\varrho_{\text{ber}} = 1.396$ g cm⁻³, $Z = 4$, $F(000) = 2096$, $\lambda(\text{Mo}_K) = 0.7169$ Å, $\mu(\text{Mo}_K) = 8.49$ cm⁻¹; $T = 288$ K. 3435 Reflexe im Bereich von $2 \leq \theta \leq 25^\circ$. 3272 beobachtet ($I \geq 2.5 \sigma(I)$). $R = 0.045$ ($R_w = 0.046$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53775, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] S. R. Finnimore, R. Goddard, S. D. Killops, S. A. R. Knox, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1247.
- [8] H. Werner, W. Bertleff, *Chem. Ber.* 113 (1980) 267.
- [9] C. Bianchini, A. Meli, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 4161.
- [10] T. Ashworth, E. Singleton, M. Laing, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 875.
- [11] K. Tanaka, Y. Miya-Uchi, T. Tanaka, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1545.
- [12] E. W. Abel, M. O. Dunster, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 98.
- [13] Das Entstehen einer nennenswerten Menge des transoiden Isomers kann aufgrund der spektroskopischen Daten ausgeschlossen werden. Der Bereich der Carbonylabsorption im IR-Spektrum ist hier sehr informativ: Für die zentrosymmetrische transoide Struktur (Punktgruppe C_i) werden drei Bänder (3 A_1) [12], für die nicht zentrosymmetrische cisidoide Struktur (Punktgruppe C_2) sechs Bänder ($3\text{A}_1 + 3\text{B}_1$) erwartet. Bei Verbindung **4** werden fünf Bänder beobachtet, was mit der Annahme zufälliger Entartung eindeutig für die cisidoide Struktur spricht. Da sich die IR- und ^1H -NMR-Lösungsspektren von **4** direkt aus der Reaktionsmischung kristallisiert und aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert nicht unterscheiden, kann geschlossen werden, daß, wenn überhaupt, höchstens kleinere Anteile an transoidem Isomer bei der Dimerisierung gebildet werden.

Hydrooligomerisierung von Alkinen – eine neue katalytische Reaktion mit $[\text{Co}(\text{py})_6]^\oplus$ als Promotor in Gegenwart von Wasserstoff**

Von Paolo Biagini, Anna M. Caporosso, Tiziana Funaioli und Giuseppe Fachinetti*

Neutrale Co^1 -Halbsandwichkomplexe des Typs $[\text{YCoL}_2]$ ($\text{Y} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$ oder ein anderer 6-Elek-

[*] Prof. Dr. G. Fachinetti, Dr. P. Biagini, Prof. Dr. A. M. Caporosso, Dr. T. Funaioli, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, Via Risorgimento, 35, I-56100 Pisa (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero della Pubblica Istruzione, Rom, gefördert. Wir danken Professor F. Calderazzo für hilfreiche Diskussionen.

tronendonator, L = neutraler Ligand) gehören zu den effizientesten und meistuntersuchten Verbindungen mit Promotorwirkung bei der Cyclotrimerisierung von Alkinen zu Benzolen^[1] und ihrer Cocyclotrimerisierung mit Nitrilen^[2] und Alkenen^[3] zu Pyridinen bzw. Cyclohexadienen. Man vermutet, daß die Organogruppe Y während der Katalysecyclen am Cobalt koordiniert bleibt und daß normalerweise neutrale Organocobalt(III)-cyclopentadiene als Intermediate auftreten^[4].

Der kationische Co¹⁺-Komplex $[\text{Co}(\text{py})_6]^{2+}$ **1** (py = Pyridin) ist einer der reaktivsten Katalysatoren für die Alkin-Cyclotrimerisierung zu Arenen^[5]. Offensichtlich führt die Reaktion zwischen $[\text{Co}(\text{py})_6]^{2+}$ und Alkinen in Pyridin als Lösungsmittel also zur intermediären Bildung neuer kationischer Cobaltacyclopentadien-Spezies. Wir berichten nun, daß diese Intermediate mit H₂ reagieren: Eine bisher noch nicht beobachtete reduktive Oligomerisierung von Alkinen führt zur Bildung von konjuguierten Dienen, Trienen und Tetraenen.

Wie bereits früher erwähnt^[5], stellt die Reaktion von C₂Ph₂ mit **1** in Pyridin einen Sonderfall dar, da in stöchiometrischem Verhältnis $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Ph}_6)\text{Co}(\text{C}_2\text{Ph}_2)]$ und $[\text{Co}(\text{py})_6]^{2+}$ entstehen. In H₂-Atmosphäre verläuft die Reaktion jedoch anders: Bei Zugabe einer äquimolaren Menge C₂Ph₂ (0.6 M in Pyridin) zu **1** (0.05 M in Pyridin) unter Rühren schlägt nun die Farbe der ursprünglich dunkelblauen Lösung augenblicklich nach dunkelbraun um, und es wird die Aufnahme von Gas beobachtet (0.5 mol H₂ pro mol C₂Ph₂ innerhalb von 4 Minuten bei 20 °C). Gegen Ende der Gasaufnahme wird die Lösung wieder blau. Dieser Cyclus wurde zehnmal mit ähnlichem Ergebnis wiederholt. Nach Entfernen des Solvens und Extraktion mit Et₂O wurden in quantitativer Ausbeute farblose Kristalle von (E, E)-1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-butadien^[7] erhalten [Gl. (a)].

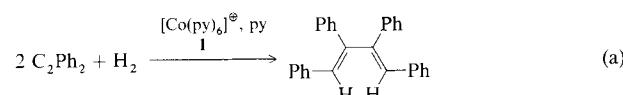
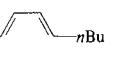
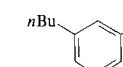
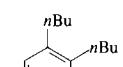


Tabelle 1. Einfluß des H₂-Drucks auf die reduktive Dimerisierung von 1-Hexin in Gegenwart von **1** [a].

p_{H_2} [atm]					
1					
90	2	26	39	4	27
20					
71					

[a] Reaktionsbedingungen siehe Text. Die Zahlen geben die prozentuale Produktverteilung an. Der Umsatz an 1-Hexin war in beiden Fällen > 95 %. Die organischen Reaktionsprodukte wurden über den Vergleich ihrer GLC/MS-Daten mit denen authentischer Proben identifiziert.

Auch aus 1-Hexin (Tabelle 1) und 2-Butin (Tabelle 2) wurden so konjugierte Diene hergestellt; daneben entstanden zu einem beachtlichen Teil aromatische Kohlenwasserstoffe. Nur für 2-Butin zeigte die GLC/MS-Untersuchung zudem die Bildung eines linearen konjuguierten Triens^[8] sowie eines linearen konjuguierten Tetraens an. Letzteres wurde durch fraktionierende Destillation abgetrennt und anhand seiner ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren^[9] als **2** (Tabelle 2) identifiziert.

Diese Befunde legen nahe, daß bei Alkinen die Cyclotrimerisierung und die Hydrierung zu konjuguierten Polyenen Konkurrenzreaktionen sind und für beide **1** als Promotor wirkt. Um erste Informationen über den möglichen präparativen Nutzen der reduktiven Oligomerisierung unter Bildung konjugierter Polyene zu erhalten, haben wir die Experimente

auch mit erhöhtem Wasserstoffdruck ausgeführt, um so die Bildung von Arenen zu minimieren. Mit einer Hochdruckflüssigkeitspumpe wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 3 Stunden 30 mol 1-Hexin oder 2-Butin (jeweils 0.6 M in Pyridin) pro mol **1** in einen Stahlautoklaven injiziert, der unter einem H₂-Druck von 90 atm stand und eine 0.1 M Lösung von **1** in Pyridin enthielt. Die GLC-Analysen der resultierenden Lösungen (Tabellen 1 und 2) zeigten, daß bei diesem Wasserstoffdruck aus beiden Alkinen zu geringeren Anteilen aromatische Kohlenwasserstoffe gebildet wurden. Im Falle des terminalen Alkins wurden in hohen Ausbeuten die drei konjuguierten Diene erhalten, während 2-Butin nahezu äquimolare Mengen an Dien und Tetraen **2** sowie einen geringen Anteil an linearem konjuguiertem Trien lieferte.

Obwohl bisher noch nicht alle Reaktionsparameter systematisch untersucht wurden, konnten wir bereits feststellen, daß die Reaktion des Katalysators **1** (0.05 M in Pyridin) mit 2-Butin (1.3 M in Pyridin) bei *umgekehrter Zugabe* zu einer selektiven Hydrotetramerisierung führt. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur und 50 atm H₂-Druck durchgeführt (Tabelle 2).

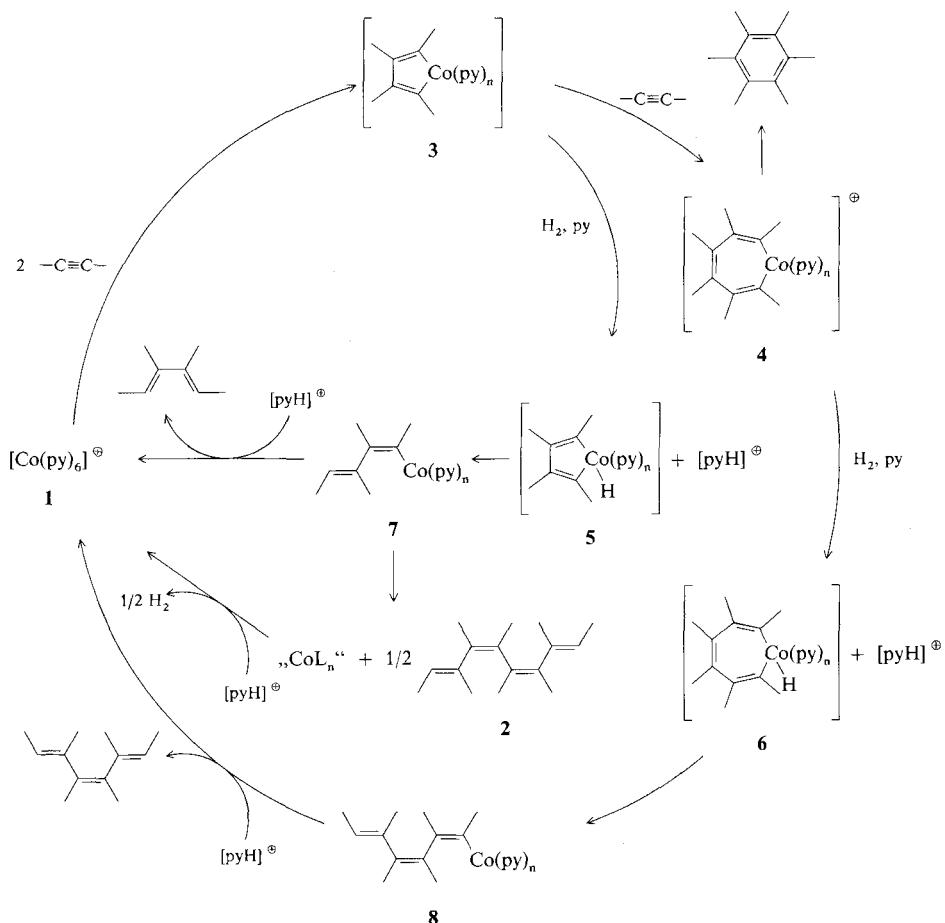
Die Bildung der Diene und Triene kann, wie bereits ange deutet, über die Aufnahme von H₂ durch Cobaltacyclopentadien- **3** oder Cobaltacycloheptatrien-Komplexe **4** verstanden werden (Schema 1). Vermutlich erfolgt die H₂-Aktivierung durch eine Pyridin-unterstützte heterolytische Spaltung^[10], für die die positive Ladung der intermediären Cobaltacyclen eine notwendige Voraussetzung zu sein scheint. Wird nämlich anstelle von **1** der neutrale Co¹⁺-Komplex $[\text{CoCp}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]$ eingesetzt, beobachtet man auch bei hohen H₂-Drücken keine Hydrooligomerisierung der Alkine. Das neutrale Organometallfragment CoCp^[11] unterstützt zwar noch die Cyclotrimerisierung von Alkinen zu Arenen, aber daneben werden in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen durch Alkinhydrierung unterschiedliche Anteile an Alkenen und Alkanen gebildet.

Die selektive Bildung des Tetraens **2** aus 2-Butin ist vermutlich nicht auf die Anlagerung von H₂ an ein kationisches Cobaltaoctamethylcyclononatetraen zurückzuführen: Bei

Tabelle 2. Reduktive Oligomerisierung von 2-Butin in Gegenwart von **1** [a].

p_{H_2} [atm]					
1 [b]	26	9	31	34	
90 [b]	41	12	47	—	
50 [c]	1	16	81	2	

[a] Reaktionsbedingungen siehe Text. Die Zahlen geben die prozentuale Produktverteilung an. Der Umsatz an 2-Butin war in allen Fällen > 95 %. Das Butadien und Hexamethylbenzol wurden durch Vergleich ihrer GLC/MS-Daten mit denen authentischer Proben identifiziert; für die Identifizierung von Trien und Tetraen **2** siehe Text. [b] Zugabe des Alkins zu **1**. [c] Zugabe von **1** zum Alkin.



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus für die Hydroooligomerisierung von Alkinen in Gegenwart von **1**.

Abwesenheit von H_2 sollte ein derartiges Intermediat durch reduktive Eliminierung Octamethylcyclooctatetraen liefern; unter den Produkten der von **1** unterstützten Cyclooligomerisierung von 2-Butin^[5] konnte diese Verbindung jedoch nie-mals nachgewiesen werden. Die hier beschriebene selektive Hydrotetramerisierung resultiert vermutlich aus einer Dimerisierung des Alkadienyls **7** (gebildet aus **3** über **5**) unter Bildung von **2** und labilen Co^0 -Komplexen, die durch das Pyridinium-Ion zu **1** rückoxidiert werden. Auch mögliche Wege zum Dien (über **7**) und zum Trien (über **4**, **6** und **8**) sind in Schema 1 gezeigt.

Eingegangen am 13. Februar 1989 [Z 3169]

- [1] K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 295.
- [2] H. Bönnemann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 248.
- [3] a) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* 139 (1977) 169; b) E. Duñach, R. L. Halterman, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1664.
- [4] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1987, Abschnitt 9.5.b.
- [5] P. Biagini, T. Funaioli, G. Fachinetti, F. Laschi, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 405.
- [6] G. Fachinetti, T. Funaioli, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1100.
- [7] H. H. Freedman, G. A. Doorakian, V. R. Sandel, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3019.
- [8] $C_{12}H_{20}$ (konjugiertes Trien): MS (70 eV): m/z 164 (30%, M^+), 149(100), 133(28), 119(16), 105(11), 91(13), 77(8), 41(11).
- [9] **2**: 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.53 (d, J = 6.8 Hz, 6 H), 1.57 (d, J = 1.2 Hz, 6 H), 1.64 (s, 6 H), 1.66 (s, 6 H), 5.18 (dq, J = 6.8, 1.2 Hz, 2 H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 13.34, 15.29, 18.17, 19.52, 119.83, 132.85, 132.95, 139.08. MS (70 eV): m/z 218 (68%, M^+), 203(69), 189(16), 163(50), 149(70), 136(91), 121(63), 105(43), 83(85), 69(29), 55(100), 41(86).
- [10] G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 120, zit. Lit.

$[As_7Cr(CO)_3]^{3\ominus}$ aus $As_7^{3\ominus}$ – eine anorganische Nortricyclan-Norbornadien-Umwandlung

Von *Bryan W. Eichhorn, Robert C. Haushalter** und *John C. Huffman*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Von Schnering et al. haben in Pionierarbeiten über polyatomare Anionen der fünften Hauptgruppe eine Familie von Clustern mit ungewöhnlichen Strukturen und Eigenschaften erschlossen^[1]. Interessant ist z. B. die Vielzahl der Phosphide mit Anionen wie $P_7^{3\ominus}$, $P_{11}^{3\ominus}$, $P_{16}^{2\ominus}$ und $P_{21}^{3\ominus}$ ^[2]. Die Polyanionen der schwereren Elemente der fünften Hauptgruppe haben zum Teil ganz andere Strukturen als die Phosphide^[3, 4]; so kennt man quadratische $M_4^{2\ominus}$ -Ionen ($M = Sb, Bi$)^[5] und ein verbrücktes Bis(trishomocuban) $As_{22}^{4\ominus}$ ^[6]. Reaktionen dieser Spezies mit Übergangsmetallen wurden bislang wenig erforscht; nur wenige Cluster wie $P_7[FeCp(CO)_3]_3$ ^[7] und die bemerkenswerte Verbindung $[Rb \cdot NbAs_8]^{2\ominus}$ ^[8] sind bekannt. Wir versuchten nun, ungesättigte Übergangsmetallkomplexfragmente in Cluster-Anionen des p-Blocks (Zintl-Ionen) einzubauen, um einerseits topologische Umlagerungen im Hauptgruppenelement-Clusterfragment zu provozieren und andererseits die Flexibilität der Clustergerüste zu erkunden. Kürzlich gelangen uns die Syn-

[*] Dr. R. C. Haushalter, B. W. Eichhorn
Exxon Research and Engineering Company
Route 22 East, Annandale, NJ 08801 (USA)
Dr. J. C. Huffman
Molecular Structure Centre
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)